

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DE MÉDECINE

N° 46

**Contribution à l'étude
de l'Arsenic des Eaux minérales
pyréneennes**

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Médecine
de Montpellier

le 14 Mai 1938

par

PIERRE PÉRUS

né le 1^{er} Janvier 1910 à Argeles-Gazost (Htes-Pyrénées).

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN MÉDECINE

**EXAMINATEURS
DE LA THÈSE**

MM. CRISTOL, prof., *président*.
JEANBRAU, professeur.
PUECH, prof.
COLL DE CARRERA, agrégé.

Assesseurs

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ

(PIERRE-ROUGE)

1938

**Contribution à l'étude
de l'Arsenic des Eaux minérales
pyrénéennes**

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DE MÉDECINE

N° 46

**Contribution à l'étude
de l'Arsenic des Eaux minérales
pyrénéennes**

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Médecine
de Montpellier

le 14 Mai 1938

par

PIERRE PÉRUS

né le 1^{er} Janvier 1910 à Argelès-Gazost (Htes-Pyrénées).

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN MÉDECINE

**EXAMINATEURS
DE LA THÈSE**

MM. CRISTOL, prof , *président*.

JEANBRAU, professeur.

PUECH, prof.

COLL DE CARRERA, agrégé.)

Assesseurs

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ

(PIERRE-ROUGE)

1938

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

Professeurs

Anatomie	MM. J. DELMAS
Histologie	TURCHINI.
Physiologie	L. HÉDON
Chimie biologique et médicale et toxicologie.....	CRISTOL.
Physique médicale	PECH
Anatomie pathologique	GRYNFELTT.
Microbiologie.....	LISBONNE.
Pathologie et thérapeutique générales	PAGÈS.
Thérapeutique et matière médicale	BOUDET.
Hydrologie thérapeutique et climatologie	PUECH.
Hygiène	CARRIEU.
Médecine légale et médecine sociale	VIDAL
Pathologie médicale et clinique propédeutique	BOULET.
Clinique médicale.....	GIRAUD.
Clinique chirurgicale.....	RIMBAUD
Clinique obstétricale	MASSABUAU.
Clinique des maladies mentales et nerveuses	RICHE.
Clinique des maladies des enfants et hygiène du premier âge.....	P. DELMAS.
Clinique de dermatosyphiligraphie	EUZIÈRE, <i>doyen</i>
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	LEENHARDT.
Clinique des maladies des voies urinaires	MARGAROT
Clinique gynécologique	ETIENNE.
Clinique ophtalmologique	JEANBRAU.
Clinique d'oto-rhino-laryngologie.....	LAPEYRE.
Radiologie (ch. de c.).....	N...
Anatomie (ch. de c.).....	TERRACOL.
Histologie (ch. de c.).....	LAMARQUE.
	LAUX.
	GRANEL.

Honorariat

Professeurs honoraires :

MM. RODET, TÊDENAT, VAILLOIS, FORGUE, ESTOR
BERTIN-SANS GALAVIELLE, BOSCH, VIREN, VILLARD, CABANNES.

Chargés de cours complémentaires

Pathologie externe	MOURGUES-MOLINES.
Médecine opératoire	SOUBEIRAN, <i>ag. libre.</i>
Accouchements	COLL DE CARRÈRA.
Clinique phthisiologique	BOUDET.
Pathologie médicale et clinique propédeutique médicale.....	BAUMEL.
Clinique propédeutique médicale.....	P. RIMBAUD
Clinique des maladies contagieuses.....	JANBON.
Stomatologie.....	D ^r WATON.
Ophtalmologie	DÉJEAN.
Histoire naturelle médicale	Dr HARANT.
Pathologie expérimentale	GUIBAL.

Agrégés en exercice

Médecine.....	MM. JANBON	Chirurgie.....	MM. AIMES.
	BAUMEL		
	P. RIMBAUD		MOURGUES-MOLINES
	LAFON		GUIBAL.
	BOUCOMONT		ROUX.
		Chimie.....	MONNIER.
		Bactériologie.....	CARRÈRE.
		Ophtalmologie.....	DÉJEAN.



Examineurs de la thèse

MM. CRISTOL, <i>prof. président.</i>	MM. PUECH, <i>professeur.</i>
JEANBRAU, <i>professeur.</i>	COLL DE CARRERA, <i>agrégé</i>

La Faculté de Médecine de Montpellier déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leur auteur et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

LE DOCTEUR J.-M. PÉRUS

Chevalier de la Légion d'honneur.

*Trop tôt disparu, il n'a pu guider
mes premiers pas dans l'exercice de
notre profession ; son labeur acharné
d'une vie, sa connaissance de l'art
médical, son honnêteté, me seront
toujours un exemple.*

A MA MÈRE

Je lui dois tout.

A MON FRÈRE

*Il a toute mon affection. Nous
irons toujours de pair dans la vie.*

A LA MÉMOIRE DE MES GRANDS-PARENTS
ET ARRIÈRE-GRANDS-PARENTS

LES DOCTEURS JOSEPH PÉRUS
ET ADOLPHE PÉRUS

Médecins à Argelès.

*Ils ont laissé un souvenir vivace
dans l'esprit de tous ceux qui les
connurent.*

A MES ONCLES ET A MES TANTES

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

LE DOCTEUR PAUL CRISTOL

Professeur de Chimie biologique et Toxicologie
à la Faculté de Médecine.

Il nous a inspiré ce travail, et pendant les quatre années de notre vie à Montpellier, s'est efforcé de faire de nous, autant qu'un médecin, un homme. Il a aimé notre père, et l'a soutenu dans ses derniers instants. Il sera pour nous l'image de l'amitié fidèle.

AU DOCTEUR EMILE JEANBRAU

Professeur de Clinique urologique
à la Faculté de Médecine.

*Au chevet de notre père, il nous
donna l'exemple du dévouement et de
la bonté.*

AU DOCTEUR PUECH

Professeur d'Hydrologie à la Faculté de Médecine.

*Dans ses remarquables leçons, il
nous fit aimer l'hydrologie et nous a
aidé dans notre travail.*

AU DOCTEUR JEAN COLL DE CARRERA

Professeur agrégé d'Obstétrique
à la Faculté de Médecine.

*Il nous montra toujours une amitié
dont nous sommes fier.*

A MES MAITRES DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
DE MONTPELLIER

AU DOCTEUR JEAN TAPIE

Professeur de Clinique médicale
à la Faculté de Médecine de Toulouse.

Il nous encouragea dans des moments pénibles. Qu'il trouve ici un faible témoignage de notre reconnaissance.

AU DOCTEUR JEAN FOURCADE

Assistant de Chimie biologique et Toxicologie.

Ses précieux conseils nous aidèrent à mener à bien notre tâche.

MEIS ET AMICIS

INTRODUCTION

EAUX ARSENIQUES ET LEUR IMPORTANCE CRÉNOTHÉRAPIQUE

La première mise en évidence de l'arsenic dans les eaux minérales avait en quelque sorte choqué les anciens auteurs, qui au début, ne connaissant pas la teneur exacte des eaux en arsenic — les techniques de dosage étant encore rudimentaires — et hypnotisés par la synonymie longtemps admise arsenic = poison, avaient attribué aux eaux arsenicales une action « altérante ». Cependant, rapidement, on s'est rendu compte combien l'arsenic thermal l'emporte en souplesse de maniement dans son action biologique sur l'arsenic médicamenteux.

L'action de l'arsenic thermal ne doit pas être considérée seulement dans les eaux où cet élément représente le constituant minéral principal mais d'une façon générale, dans toutes les eaux minérales. En effet, dans un grand nombre d'eaux minérales, l'arsenic peut être un constituant secondaire ou accessoire du point de vue quantitatif, mais il est non moins important du point de vue thérapeutique, intervenant pour ainsi dire à doses homéopathiques avec le complexe minéralisateur de ces eaux. Ces doses infinitésimales laissent supposer une action dynamique plutôt qu'une action en masse. Sous cette forme, il ajoute son action à celle des sels dominants.

Ainsi que l'indique le professeur Gaston GIRAUD [1], l'arsenic est un modificateur métabolique et simultanément, un stimulant et un régulateur de la nutrition générale. Il possède donc une action modificatrice bipolaire qui n'est que la résurrection de l'ancien terme d' « action altérante ».

Le métabolisme de l'arsenic semble s'effectuer sous le double contrôle des glandes endocrines et du système nerveux. Suivant l'expression de RENAULT, l'arsenic administré à petites doses se fixe sur les éléments histologiques du système nerveux, pour donner naissance à des lécithines arsenicales qui « activent et régularisent les fonctions de la nutrition ».

Tous les cliniciens reconnaissent une ascension rapide de la courbe du poids chez les sujets soumis à des cures arsenicales. L'influence sur la courbe de poids des malades ne provient pas de l'action modératrice de l'arsenic, mais de son rôle régulateur. L'arsenic contribue à renforcer les moyens de défense en même temps qu'il modifie la nutrition dans le sens favorable, en créant, si l'on peut s'exprimer ainsi, une immunité naturelle. L'état colloïdal de l'arsenic dans les eaux minérales est la cause de son pouvoir bactéricide très actif.

Suivant l'expression de BILLARD, l'arsenic thermal confère aux tissus une « phylaxie », une sorte de protection nouvelle, en renforçant l'action des phagocytes et des anticorps dans la lutte qui aboutit à l'immunité.

Ainsi qu'il a été démontré expérimentalement, des doses mortelles de toxines chimiques, organiques et végétales, ont été neutralisées dans les organismes des animaux de laboratoires, ayant reçu auparavant ou simultanément une eau arsenicale agissant comme protectrice.

Beaucoup d'hypothèses ont été émises pour expliquer cette propriété phylactique des eaux arsenicales. On a même envisagé la possibilité d'une action inhibitrice de fixation des poisons sur les lipides du système nerveux par l'eau thermale.

Une autre propriété non moins importante, mise également en évidence par les expériences et la propriété dessensibilisatrice de l'arsenic thermal, vis-à-vis d'agressions de divers ordres. Une injection déchaînante reste sans effet sur un animal sensibilisé

au sérum de cheval, s'il a reçu quotidiennement pendant un certain temps une quantité déterminée d'eau arsenicale en injections.

Il y a donc pour de telles eaux une juxtaposition d'une propriété phylactique et d'une propriété anti-anaphylactique.

L'importance des eaux arsenicales en thérapeutique doit être considérée sur le plan physiologique et sur le plan physio-pathologique. (E. CHABROL [1 bis]).

Sur le plan physiologique, l'arsenic thermal agit d'une façon plus active que l'arsenic officinal, sur le rythme de la nutrition, en l'accélérant, en l'équilibrant et en la régularisant.

Tandis que l'arsenic officinal est éliminé rapidement, l'arsenic de l'eau consommée à la source est fixé par les tissus. Aucune élimination même partielle, ne se produit avant deux mois. Donc nous voyons l'importance de cette forme d'arsenic dont les effets continuent à se manifester longtemps après la cure, et présentent une action presque continue en cas de renouvellement de la cure pendant plusieurs saisons. Il s'agit peut-être d'un phénomène de mordantage thérapeutique dû à l'état particulier de l'arsenic thermal ; cet arsenic associé aux autres principes minéraux se trouve sous la forme d'une solution colloïdale ionisée qui le rendrait plus assimilable, plus actif, et rendrait son influence primordiale. Notons enfin qu'on a longtemps admis qu'une grande part des résultats revenait aux adjuvances parathermales (climat, etc.), mais que les injections tissulaires ont permis de reconnaître le rôle important du facteur thermal.

Sur le plan physio-pathologique, l'action thérapeutique des eaux arsenicales vise en premier lieu le lymphatisme.

Une influence heureuse est également constatée sur les fonctions circulatoires, digestive, respiratoire, urinaire et nerveuse.

Grâce à ses propriétés biologiques, l'arsenic thermal est un puissant modificateur métabolique et sa principale application se trouve dans le lymphatisme — vaste question d'actualité — où les grands succès sont attribués aux eaux arsenicales. Selon le professeur Gaston GIRAUD, par les eaux arsenicales, l'atonie métabolique et neuro-musculaire des lymphatiques est corrigée, leurs échanges sont stimulés et améliorés ; de même les eaux

combattent par exemple l'asthme des lymphatiques par leur « action altérante » en modifiant les hypertonies. Ainsi la cure thermale se montre-t-elle moins excitante que le climat marin. L'arsenic étant un agent d'équilibration métabolique, agit en premier lieu sur l'engraissement des malades, sans que son indication soit aussi limitée qu'on pourrait théoriquement le supposer pour les lymphatiques gras.

Les lymphatiques étant des anémiques, voient en même temps augmenter la charge hémoglobinique de leurs globules rouges.

Les accidents cutanéomuqueux sont modifiés et améliorés. non seulement par l'action topique de l'arsenic, mais surtout par l'accroissement de la défense générale du malade.

Il en est de même pour l'action résolutive que l'arsenic exerce sur les masses ganglionnaires, périphériques ou trachéo-bronchiques, action renforcée par le chlorure de sodium qu'on rencontre souvent dans les eaux arsenicales fortes dont le pouvoir « fondant » est connu depuis fort longtemps.

Les adénoïdiens, qui présentent généralement un retard de développement, voient leur état se corriger rapidement.

La cure thermale arsenicale exerce également son influence favorable sur le terrain hérédosyphilitique.

Nous voyons donc que l'action bienfaisante de l'arsenic thermal s'exerce dans un grand nombre d'affections où toute autre thérapeutique ne fait qu'enregistrer des succès incomplets ou rares.

Les études antérieures des eaux arsenicales pyrénéennes étant fragmentaires et poursuivies avec des méthodes différentes, dans notre modeste travail nous nous efforcerons de traiter cette question d'une façon aussi complète que précise.

CHAPITRE PREMIER

HISTOIRE DE LA DÉCOUVERTE DE L'ARSENIC DANS LES EAUX MINÉRALES

L'existence de l'arsenic, longtemps soupçonnée dans les eaux minérales, fut prévue par Robert BOYLE en 1685 [2], qui avait constaté, en mettant en œuvre les méthodes primitives de l'époque, la présence de ce métalloïde en se basant sur son existence dans les terrains d'où jaillissent les eaux.

L'étude de cette question fut reprise 150 ans plus tard, au moment de la découverte de l'arsenic dans les Bains Maudits de Hammam-Meskoutine en Algérie, par TRIPIER [3].

Mais comme dans la plupart des cas où l'on apporte un bouleversement des idées classiques et des principes considérés comme immuables, certains auteurs ne voulurent pas admettre la présence de l'arsenic dans les eaux minérales.

Beaucoup de médecins, ignorant qu'un grand nombre de sources devaient leurs propriétés curatives à l'arsenic, pensaient que si l'on admettait la présence dans les eaux d'un élément qu'on considérerait comme un des poisons les plus redoutables, cela créerait un doute dans l'esprit des malades et les empêcherait de prendre des eaux contenant ce poison.

L'effroi qu'avait créé cette découverte avait conduit HENRY à reprendre les analyses de TRIPIER, qui, ayant employé la méthode de MARSH, n'avait obtenu que des résultats douteux. Une longue controverse s'engagea entre HENRY [4] et TRIPIER,

durant plus de six ans, et ce n'est qu'en 1845 que HENRY et CHEVALLIER [5], faisant des analyses sur les eaux et les dépôts d'Hammam-Meskoutine, trouvèrent effectivement des traces d'arsenic.

A la suite de ces constatations, les idées médicales sur l'arsenic thermal eurent tôt fait d'évoluer.

La première communication de TRIPIER ayant éveillé l'attention de beaucoup d'esprits scientifiques, nombre de stations thermales revendiquèrent le titre de « cures arsenicales » sous le prétexte qu'on avait découvert dans telle ou telle de leurs sources des quantités infinitésimales d'arsenic.

En 1864, WALCHNER [6] constate la présence de l'arsenic dans les eaux minérales du Grand Duché de Bade. En même temps que celle d'une quantité importante de cuivre et de fer ; ses travaux ont été vérifiés par FIGUIER [7].

CHEVALLIER [8], dès 1885, dans une lecture faite à l'Académie de Médecine, pouvait dresser un tableau des sources thermales françaises dans lesquelles il avait trouvé de l'arsenic.

Depuis cette époque, après les constatations cliniques de l'action bienfaisante et des résultats surprenants que donne la cure arsenicale dans un grand nombre d'affections, l'arsenic fut recherché systématiquement dans les eaux minérales ; cette recherche a d'ailleurs été facilitée par le constant perfectionnement des techniques de dosage de cet élément.

Dernièrement, l'étude de l'arsenic dans les eaux minérales a été reprise par plusieurs auteurs. Il convient de mentionner les travaux de JACQUOT et WILLM [9] qui, dans leur ouvrage devenu classique en matière d'hydrologie, indiquent si les eaux renferment de l'arsenic, sans préciser toutefois dans quelles proportions ; citons encore les travaux de DELÉPINE et LÉONARDON [10 et 11] qui, étant beaucoup plus récents, donnent la teneur en arsenic jusqu'au centième de milligramme par litre d'un grand nombre de sources minérales.

Tout récemment, une analyse systématique des eaux des sources du département de l'Hérault (CRISTOL et FOURCADE) [12] a apporté une nouvelle contribution à l'étude des eaux arsenicales françaises.

Pour les eaux thermales pyrénéennes, les recherches de l'arsenic ont été faites par un nombre de docteurs fort restreint. Nous trouvons les résultats obtenus pour certaines d'elles dans les travaux de JACQUOT et WILLM, et dans ceux de DELÉPINE et LÉONARDON.

Plus particulièrement, l'analyse de ces eaux a été effectuée par Mlle FACHE en 1934 [13], qui, employant la méthode du professeur VALDIGUIÉ, a dressé un tableau donnant la teneur en arsenic des eaux de seize stations pyrénéennes.

Dans notre modeste travail, nous avons tâché de présenter les résultats obtenus par les analyses des eaux pyrénéennes d'une façon aussi complète et exacte que possible.

Les quelques stations dont les résultats manquent sont celles dont nous n'avons pu nous procurer des échantillons.

CHAPITRE II

MÉTHODE DU DOSAGE UTILISÉE DANS NOTRE ÉTUDE

I. — Les diverses méthodes de dosage de l'arsenic dans les eaux minérales.

Ces méthodes peuvent être rangées sous trois rubriques :

1^o Méthodes analytiques habituelles.

2^o Méthode de MARSH et ses variantes.

3^o Méthode de MAYENÇON et BERGERET et ses modifications.

I. LES MÉTHODES ANALYTIQUES HABITUELLES.

a) *Méthodes pondérales.* — Elles consistent à isoler l'arsenic sous forme d'un composé parfaitement défini et dont on pourra calculer facilement la teneur en arsenic. La première consiste à faire passer l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien $\text{AsO}_4\text{MgNH}_4$ obtenu à partir du sulfure S_3As_2 provenant de l'action de SH_2 sur la solution chlorhydrique chaude du dépôt des eaux étudiées. Ce procédé, indiqué en 1854 par RIGOUT [14], a été modifié dans son mode d'emploi par FRANÇOIS. Plus simplement encore, l'arsenic a pu être dosé directement sous forme de sulfure S_3As_2 . LEFORT, peu satisfait du dosage au moyen de

l'arséniate ammoniaco-magnésien, considère comme plus exact le dosage sous forme d'arséniate d'urane $\text{As}_2\text{O}_5(\text{U}_2\text{O}_3)_2$. En 1895, CARNOT a indiqué un dosage pondéral de l'arsenic, consistant à le faire passer à l'état d'acide arsénique par action de l'ammoniaque, du nitrate d'argent et de l'eau oxygénée sur le sulfure. L'acide arsénique lui-même est transformé en arséniate de bismuth insoluble dans l'acide nitrique : $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{OH}_2$.

Signalons enfin la précipitation de l'arsenic à l'état de complexe arsénio-molybdo-éthéré (technique dérivée de la méthode de COPAUX).

b) *Méthodes volumétriques.* — MILLOT et MAQUERINE, s'inspirant de la technique de LEFORT [15], ont employé pour doser l'arsenic, l'acétate d'urane, mais en procédant volumétriquement, c'est-à-dire en utilisant la méthode par touches au ferrocyanure de potassium, classiquement employé pour doser l'ion PO_4 . Notons encore le titrage à l'iode naissant après réduction à l'iodure de potassium ou mieux au sulfate d'hydrogène (SCHULECH et VILLECZ).

Quel que soit l'intérêt de chacune de ces méthodes, il faut bien mettre en lumière le caractère commun qu'elles présentent et qui, comme nous le dirons plus bas, interdit leur emploi pour une étude systématique des eaux minérales arsenicales. Elles nécessitent d'énormes quantités de matériel. Il faut en effet travailler la plupart du temps sur les résidus d'évaporation de 10 litres d'eau, et souvent de 100 litres.

2. LA MÉTHODE DE MARSH.

Cette méthode, par son caractère de netteté, de précision et de sensibilité, peut être classée dans les méthodes dites de microdosage, et à ce titre mérite de nous arrêter quelques instants. Comme on sait, elle repose en principe sur la décomposition par la chaleur de l'hydrogène arsenié et l'évaluation (soit pondéralement, soit comparativement) de l'arsenic métalloïdique provenant de cette décomposition. Générale dans son principe,

elle présente de nombreuses variantes ; les auteurs, en effet, ne s'accordent pas sur l'état sous lequel la solution arsenicale doit être soumise à l'action de l'hydrogène naissant. Pour FIGUIER [7], c'est une solution de sulfure obtenue au moyen de l'eau régale qui est introduite dans l'appareil de Marsh. LEFORT emploie purement et simplement une solution chlorhydrique des dépôts. En général, c'est sous forme d'acide arsénique AsO_4H_3 que la solution arsenicale est dosée, mélangée aux substances, dont l'emploi a été nécessité pour éliminer des corps « empêchants », ou pour la destruction des matières organiques.

Certains auteurs ont modifié la technique de Marsh en ceci qu'ils ne décomposent pas l'hydrogène arsenié. HENRY notamment (1855) fait passer AsH_3 sur de l'acide azotique, ce qui le transforme en acide arsénique. Cette solution évaporée, reprise par l'eau et neutralisée par la potasse, peut être dosée par NO_3Ag , soit pondéralement en déduisant l'As du poids de AsO_4Ag_3 formé, soit volumétriquement en versant goutte à goutte la solution argentique titrée jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité.

Il existe encore bien d'autres techniques dérivées de la méthode de Marsh sur lesquelles nous ne pouvons insister. Retenons simplement pour le moment que ces diverses méthodes, sans exiger les grandes quantités d'eau imposées par celles décrites plus haut, ne sont pas employées directement sur l'eau à étudier, mais sur un résidu d'évaporation.

3. LA MÉTHODE DE MAYENÇON ET BERGERET.

ET SES MODIFICATIONS.

Nous devons étudier à part cette méthode fort ingénieuse à cause de son extrême sensibilité. Elle repose en principe sur l'obtention à partir d'hydrogène arsenié d'un composé plus ou moins coloré, provenant de son action sur un sel mercurique, chlorure ou bromure, réaction extrêmement sensible à tel point qu'un dosage effectué sur 50 à 100 cm^3 d'eau donne en général

des résultats satisfaisants. Pourtant la méthode, telle qu'elle a été entrevue pour la première fois par MAYENÇON et BERGERET [16], était loin d'être parfaite, car la tache dûe au composé arsenico-mercuriel n'était nullement stable et ne résistait pas aux agents physiques, notamment la lumière. De nombreux expérimentateurs se sont donc efforcés de « fixer » la coloration ainsi obtenue par des réactifs appropriés. Nous devons retenir l'acide chlorhydrique indiqué par BIRD, le chlorure d'or par SANGER, et surtout l'iodure de potassium par CRIBIER.

*
* *

En présence de ces nombreuses méthodes, nous nous sommes demandé laquelle nous conviendrait le mieux. Le but de notre travail étant une étude systématique de l'arsenic dans les eaux minérales pyrénéennes, nous devons nous adresser à une méthode sensible et rapide ; sensible pour qu'elle permit d'opérer sans évaporation préalable, rapide pour qu'elle ne s'opposât pas à l'étude d'un assez grand nombre de sources. Dans ces conditions, nous avons été amené à rejeter la méthode de Marsh parce que trop peu sensible, et à fortiori les méthodes analytiques habituelles vraiment trop laborieuses. En définitive, nous nous sommes adressé à la méthode de MAYENÇON et BERGERET telle qu'elle a été modifiée par CRIBIER [17].

II. — La méthode de Cribier.

Nous envisagerons successivement :

- 1^o Le principe de la méthode ;
- 2^o La technique de la méthode :
 - A) l'appareil,
 - B) les réactifs,
 - C) la technique du dosage,
 - D) les précautions à prendre ;
- 3^o L'évaluation des résultats.

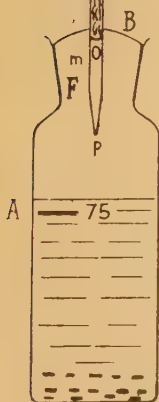
I. PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Quatre temps dans le dosage : production d'hydrogène naissant par action d'acide sulfurique sur du zinc, action de cet hydrogène sur la solution arsenicale et obtention d'hydrogène arsenié ; action de l'hydrogène arsenié sur un papier imprégné de chlorure mercurique, enfin fixation et augmentation de la coloration peu marquée ainsi produite par immersion du papier dans une solution de iodure de potassium à environ 10 p. 100 ; de la grandeur de la tache on déduit, en comparant à une gamme de taches étalons, le taux d'arsenic dans l'eau analysée.

2. LA TECHNIQUE DE LA MÉTHODE.

A. Description de l'appareil.

L'appareil utilisé dans notre laboratoire est un modèle entièrement en pyrex ; c'est le modèle employé par CRIBIER et construit tout en verre d'après les indications de MM. DELÉPINE et LÉONARDON [10]. Il comprend (fig.) un générateur d'hydrogène (A) de 120 cm³ gradué à 75 cm³. A sa partie supérieure s'adapte exactement, par un rodage, un bouchon (B) traversé en son centre par un tube (T) de 26 cm. de longueur et de 5 mm. de diamètre intérieur. Ce tube se prolonge à l'intérieur du générateur par une partie effilée (F) de 3 cm. de long munie



à sa partie supérieure d'une ouverture (m) de 3 mm. de diamètre, et dont le diamètre intérieur se réduit à 1 mm. à la pointe (P).

B. *Les réactifs.*

Naturellement, les réactifs employés doivent être vérifiés, exempts d'arsenic. Nous avons toujours utilisé de l'acide sulfurique, du zinc et du permanganate de potassium (dont nous verrons le rôle plus loin), type R. P. Nous devons dire quelques mots sur l'emploi du zinc. Naturellement, nous ne nous sommes pas servi de zinc pur, puisque, mis en présence de SO_4H_2 pur, l'attaque serait extrêmement lente ; nous l'avons donc au préalable « platiné » par immersion dans une solution contenant quelques cm^3 d'acide chlorhydrique pur et quelques gouttes de chlorure de platine à 1 p. 100. Le zinc ainsi « activé » nous a toujours donné des dégagements réguliers et abondants.

Pour obtenir les papiers réactifs au chlorure mercurique destinés à être introduits dans le tube T, nous avons découpé dans une feuille de papier Wattman à grains moyens des bandes de 15 cm. de long sur 0 cm. 45 de large. Ces bandes ont été plongées pendant deux à cinq heures dans une solution chaude de chlorure mercurique, après quoi nous les avons laissées sécher à l'abri de la lumière, et par la suite toujours conservées à l'obscurité.

Enfin, les solutions d'iodure de potassium étaient toujours préparées, et ceci a son importance, au moment de l'emploi. Nous reviendrons plus loin, lorsque nous exposerons quelques-unes des précautions à prendre pour réduire au minimum les causes d'erreur, sur certains détails de préparation des réactifs.

C. *Technique du dosage.*

50 cm^3 d'eau sont prélevés au moyen d'une pipette et placés dans le générateur dans lequel on introduit aussitôt après une certaine quantité d'acide sulfurique, 12 g. comme le prescrit CRIBIER ; nous avons employé de l'acide sulfurique de densité 1,83, ce qui nous a conduit à mesurer 7 cm^3 ,1. Le volume du liquide est amené à 75 cm^3 , c'est-à-dire jusqu'au trait de repère

indiqué sur le flacon. Il s'agit alors de procéder à l'oxydation des substances susceptibles de donner, par elles-mêmes ou par réduction par l'hydrogène naissant, des corps formant avec le chlorure mercurique des colorations comparables à celles fournies par l'hydrogène arsenié. Ces substances sont constituées dans les eaux minérales par des composés phosphorés et surtout sulfurés. Nous reviendrons spécialement sur les précautions à prendre pour éviter toute erreur de ce genre, à la fin de ce chapitre. Indiquons dès à présent que moyennant ces précautions, l'oxydation de ces corps suffit à les écarter. Cette oxydation est réalisée par le permanganate de potassium qui en présence d'acide sulfurique et d'un réducteur, donne la réaction :

$$2\text{MnO}_4\text{K} + 3\text{SO}_4\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_4\text{Mn} + \text{SO}_4\text{K}_2 + 3\text{OH}_2 + 5\text{O}.$$

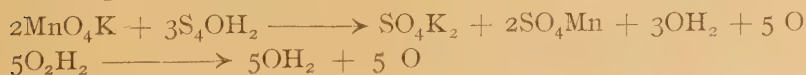
Dans le cas par exemple de l'hydrogène sulfuré, on a alors :

$$\text{SH}_2 + 4 \text{O} \longrightarrow \text{SO}_4\text{H}_2.$$

Oxydation qui peut également se faire selon l'équation :



Cette dernière éventualité est importante à considérer, car le soufre ainsi obtenu peut être retransformé en SH_2 comme aussi d'ailleurs, mais plus difficilement, l'ion SO_4^{--} , par l'hydrogène naissant, si on ne prend pas certaines précautions. Quoi qu'il en soit, le générateur étant placé dans un cristalliseur rempli d'eau froide de façon que le niveau du liquide dans le flacon soit inférieur au niveau du liquide dans le cristalliseur, on ajoute goutte à goutte du permanganate de potassium au 1/1000^e jusqu'à obtention d'une coloration rose persistant pendant une dizaine de minutes. Avec la solution de MnO_4K au 1/1000^e, quelques gouttes suffisent en général pour l'oxydation complète, exception faite cependant pour certaines eaux très riches en hydrogène sulfuré (Ax, Luchon...) ou en hyposulfites et par cela même très réductrices. L'excès de MnO_4K est détruit par quelques gouttes d'eau oxygénée (ou mieux d'une dilution au centième de perhydrol) en vertu de la réaction suivante dite « oxydation par entraînement » :



Lorsque la coloration rose a disparu, tout le permanganate en excès a été transformé en sulfates incolores de potassium et de manganèse. On cesse alors l'addition d'eau oxygénée, et le générateur est prêt pour le dosage.

Le bouchon de verre et le tube qui le surmontent doivent être rigoureusement secs, car, comme l'indique CRIBIER, « cette condition a été rendue nécessaire par le fait que la bande de papier sensibilisé, sans être absolument desséchée, doit, pour donner une réaction convenable, être tenue à l'abri d'une trop grande humidité, qui, nous l'avons signalé, diminue considérablement la longueur de la tache. Comme de petites gouttes d'eau pourraient être entraînées par le courant gazeux malgré le bouchon sphéroïde destiné à les condenser, et le dispositif à ouverture latérale de CRIBIER, on glisse dans le tube un rouleau de papier filtre sec, obtenu avec un rectangle de 10 cm. de long, placé à quelques millimètres de l'ouverture latérale (voir fig. page 23). Il reste enfin à introduire dans le tube T le papier réactif qui est placé le plus possible selon l'axe du tube, en ayant pris soin auparavant de l'applanir convenablement. Le papier est cousé à son extrémité supérieure, comme l'indiquent les figures (page 23).

Tout est maintenant prêt pour la mise en marche du dosage. Il n'y a plus qu'à peser 8 g. de zinc qui sont introduits rapidement dans le générateur ; on bouche aussitôt, et l'on porte le cristalliseur dans lequel se trouve le flacon, à l'obscurité durant 6 heures, temps au bout duquel le dégagement est pratiquement terminé. A ce moment, la bande de papier qui présente une tache jaune plus ou moins foncée et plus ou moins allongée, est introduite dans un tube à essai contenant une solution de iodure de potassium à 10 p. 100. Cette solution est préparée pratiquement en dissolvant environ 2 g. de IK dans environ 20 cm³ d'eau. Il se produit alors d'une part un brunissement de la partie de la bande impressionnée par l'hydrogène arsénisé, et d'autre part une vive coloration rouge sur tout le reste de sa longueur ; cette coloration rouge est due à la formation d'iodure mercurique et disparaît au bout de quelques minutes, par transformation de celui-ci en présence d'un excès de IK en iodo-mercure de potassium, soluble et incolore.

Dès que la zone de papier non imprégnée de complexe arsenico-mercuriel a repris sa teinte blanche, on retire la bande de la solution, on la lave plusieurs fois à l'eau distillée. CRIBIER, dans la description de sa technique, indique qu'il n'y a aucun inconvénient à laisser le papier dans la solution d'IK pendant plusieurs heures. Nous avons pratiquement remarqué qu'il était préférable d'éviter un séjour prolongé au contact d'iodure de potassium, car il peut se produire, comme nous le verrons, dans certains cas, une oxydation de l'iodure de potassium. Après plusieurs lavages, la bande est abandonnée plusieurs heures (10 à 15 heures) dans l'eau, temps au bout duquel, après un nouveau lavage, elle pourra être séchée à l'air. Pour effectuer cette dernière opération, nous avons fixé, comme l'indique la figure, la bande à un bouchon de liège, en ayant soin de laisser à la partie supérieure la zone colorée. Lorsque le papier est sec, ce qui, à la température du laboratoire est réalisé au bout d'une ou deux heures, il ne reste plus qu'à évaluer les résultats. Avant d'envisager ce dernier point du dosage, nous allons insister sur les précautions qu'il est indispensable de prendre pour la bonne marche des analyses.

D. *Précautions à prendre.*

Tout d'abord, les précautions tenant aux réactifs utilisés :

a) Redisons encore que l'acide sulfurique, le zinc, le permanganate de potassium doivent être absolument exempts d'arsenic, ce que nous avons vérifié. De toute façon, comme on ne connaît pas le mécanisme de formation de la tache et la nature exacte du composé formé, il est prudent de faire un essai « à blanc » en se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales, et d'en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

b) Outre la question de l'arsenic, l'iodure de potassium employé doit être chimiquement pur, c'est-à-dire sans oxyde. En effet, si, pour une cause mal déterminée, il se produit au cours de l'immersion dans IK une oxydation partielle selon l'équation :





0 mg. 1.	0 mg. 05	0 mg. 02	0 mg. 01	0 mg. 008	0 mg. 005	0 mg. 002	0 mg. 001
47 mm.	31 mm.	14 mm. 5	8 mm.	7 mm.	4 mm. 5	2 mm.	1 mm.

l'iode ainsi libéré agit sur la bande-réactif, contenant de l'amidon. Il se forme ainsi de l'iodure d'amidon gris-bleuâtre qui gêne les lectures. Deux expériences confirment la réaction précédente :

α) Si le papier ainsi bleuté est traité par une solution d'hypo-sulfite de sodium, on voit la coloration bleue disparaître selon la réaction :



β) Si l'on prend la précaution de préparer les bandes-réactifs au moyen d'une solution bouillante de chlorure mercurique, et de les laisser séjourner un certain temps dans la solution chaude, il y a presque entièrement dissolution de l'amidon susceptible de gêner l'interprétation des résultats ; l'on n'obtient plus que des teintes bleutées très atténuées.

Pratiquement, cet inconvénient sera toujours évité si l'on respecte les modalités de notre mode opératoire : réduire au minimum le séjour dans l'iodure de potassium, procéder soigneusement aux lavages, et abandonner la bande dans l'eau pendant 15 à 20 heures à l'obscurité. La question de l'oxydation des substances, telles que l'hydrogène sulfuré, susceptibles de donner au chlorure mercurique une coloration, cause éventuelle d'erreur, est également fort importante et mérite d'attirer notre attention. Nous avons dit que cette oxydation était réalisée au moyen de MnO_4K que l'on ajoute jusqu'à coloration rose, et de façon que cette coloration persiste après un séjour de 10 minutes environ dans l'eau froide. Nous avons eu plusieurs fois la preuve qu'à cette seule condition, l'oxydation est complète. De plus, durant l'attaque du zinc, il doit rester plongé dans l'eau froide ; si en effet, cette condition n'est pas réalisée, la quantité de chaleur dégagée par la réaction exothermique de SO_4H_2 sur le zinc, peut provoquer la transformation en SH_2 , par l'hydrogène naissant, du soufre provenant de l'oxydation permanganique de SH_2 contenu dans les eaux, parfois en grande quantité. Si cette quantité de chaleur devenait notable, l'ion SO_4 lui-même pourrait être décomposé et retransformé en SH_2 selon l'équation :



En résumé, et nous insistons particulièrement sur ce point en raison de la fréquence des sources sulfurées dans le groupe des eaux pyrénéennes, pour les eaux très réductrices, il faut d'abord réaliser l'oxydation complète, ensuite empêcher la réduction par l'hydrogène, du soufre qui a pu se former, réduction possible grâce à l'énergie dégagée par l'action de SO_4H_2 sur le zinc, mais qui peut être à peu près complètement évitée par un refroidissement très régulier du générateur. Il serait donc avantageux de renouveler une ou deux fois l'eau du cristalliseur pendant le dégagement gazeux. D'ailleurs, malgré toutes ces précautions, il n'a pas toujours été possible d'éliminer l'action de SH_2 et ce n'est qu'en répétant le dosage à divers intervalles que nous avons pu nous rendre compte de la coloration uniquement due à l'arsenic, l'oxydation à air ayant peu à peu entraîné la disparition complète de composés sulfurés et hyposulfureux. Voici à ce sujet un tableau tout à fait significatif : le premier dosage a été effectué aussitôt la bouteille décapsulée, le deuxième après aération de 15 à 20 jours et essai négatif au nitroprussiate de sodium, réactif classique des sulfures et hyposulfites.

	Avant	Après aération
	(en mg. d'As par litre)	
<i>Bagnères-de-Bigorre</i> . Labassère .	0,25	0
<i>Luchon</i> . Pré N° 3	0,34	0,02
— Bayeu	0,3	0,02
— Pré N° 2	0,28	0,01
— Reine	0,26	Traces
— Bordeu	0,3	0,02
<i>Ax-les-Thermes</i> . S. Alcaline ...	0,36	0
— Puits d'Orlu	0,24	0,03
— Sulfuro-ferrugineuse ...	0,2	0
<i>Argelès-Cazost</i> . Source Noire ...	0,1	0

3. ÉVALUATION DES RÉSULTATS.

Le dosage de l'arsenic par la méthode de CRIBIER n'est pas à proprement parler un dosage colorimétrique, car ce n'est pas l'intensité d'une coloration qu'on apprécie, mais simplement la longueur de la tache marquée sur le papier réactif. Toutefois, comme dans la colorimétrie, on procède par comparaison avec les résultats donnés par des quantités d'arsenic connues, il faut donc au préalable, effectuer une série de dosages avec des solutions contenant des quantités parfaitement déterminées d'arsenic et *en se plaçant toujours dans les conditions expérimentales décrites*. Les bandes de papiers recouvertes de taches de longueur variable constituent une gamme étalon dont la figure ci-contre donne une reproduction. Nous nous sommes limité à huit bandes, car, d'une part, il est illusoire de descendre à des concentrations inférieures au millième de milligramme, et d'autre part, nous avons supprimé certaines doses intermédiaires pour que les variations de longueur des taches soient mieux marquées.

Dans ces conditions, nous avons procédé de la façon suivante pour évaluer un résultat. En présence d'une tache provenant d'un dosage : sa longueur est mesurée le plus exactement possible. A ce sujet, rappelons que, comme l'indique M. LÉONARDON, la présente méthode contient un fort coefficient personnel, et n'admet de valeur que si les gammes et les dosages sont effectués par le même expérimentateur. La mensuration de la tache est donc effectuée sur les deux faces de la bande, et l'on prend la moyenne des résultats. Ceci fait, on retranche de la longueur moyenne obtenue la valeur indiquée par l'essai à blanc. En ce qui nous concerne, la correction à faire était d'environ 0 mm. 5 sur la longueur moyenne des taches. En définitive, soit par exemple 5 mm. le résultat trouvé dans ces conditions, la concentration en milligrammes par litre d'arsenic est $0,005 \times 20 = 0 \text{ mg. } 01$. Si maintenant, ce qui est le cas le plus fréquent, la longueur de la tache est comprise entre deux valeurs de la gamme, on fait l'interpolation par parties proportionnelles, en admettant que dans l'intervalle considéré la courbe exprimant

la longueur des taches en fonction des concentrations se comporte comme une droite, ce qui est effectivement le cas. Ainsi, soit une longueur de tache valant, correction faite, 6 mm., c'est-à-dire comprise entre les valeurs 5 et 7 de la gamme.

$$5 \text{ mm.} \longrightarrow 0 \text{ mg. } 005$$

$$7 \text{ mm.} \longrightarrow 0 \text{ mg. } 008$$

Nous dirons que la teneur de la prise d'essai en arsenic est

$$0,005 + \frac{0,008 - 0,005}{7 - 5} = \frac{0,003}{2}$$

c'est-à-dire $0,005 + 0,0015 = 0,0065$, et la teneur en arsenic par litre : $0,0065 \times 20 = 0 \text{ mg. } 13$.

CHAPITRE III

L'ARSENIC DES EAUX MINÉRALES PYRÉNÉENNES

I. — Classification des sources pyrénéennes

La classification d'une eau minérale en général est une chose fort malaisée.

Nous devons rejeter les essais de classification basés, soit sur la température des eaux, soit sur les régions géographiques auxquelles elles sont rattachées.

La base de classification chimique, fondée sur la prédominance des différents principes minéraux, permet une étude plus complète et plus méthodique des eaux minérales et a été adoptée jusqu'à ces dernières années ; depuis, on a introduit une nouvelle classification fondée sur les caractères physico-chimiques qui confèrent aux eaux minérales les propriétés biologiques et thérapeutiques spécifiques.

Cependant, étant donné que les éléments constitutifs des eaux minérales, qu'ils proviennent soit d'une simple dissolution, soit de la décomposition des roches ambiantes, sont aussi en rapport avec le gisement, nous adopterons pour notre étude une classification mixte qui tiendra compte à la fois du caractère géologique du sol et de la composition chimique des sources.

La formation des Pyrénées remonte vers la fin de l'éocène où s'est définitivement constituée une chaîne de presque 400 kilomètres, avec un versant français présentant des nappes charriées vers le Nord et intéressant de larges surfaces, et un versant espagnol présentant de simples chevauchements dirigés vers le Sud. Aussi on rencontre la plupart des sources sur le versant français et peu de sources sur le versant espagnol.

L'hydrogéologie pyrénéenne comprend des zones plus ou moins allongées dans le sens de la chaîne (JADIN et ASTRUC, [18]).

1^o *La zone primaire axiale*, qui, ayant subi d'importants plissements, constitue la région des eaux sulfurées thermales.

2^o *La zone des nappes*, caractérisée par ses formations triasiques donnant naissance à des eaux riches en sulfates terreux et renfermant également des chlorures : les eaux sulfatées calciques et les eaux chlorurées sodiques.

3^o *La zone sous-pyrénéenne* de formation également triasique, mais ici le substratum primaire, peu profond, donne aux eaux un caractère thermal, leur température étant voisine de celle de la zone primaire axiale.

En résumé, on voit que les eaux froides et chlorurées de la zone des nappes sont entourées d'eaux thermales provenant soit de la zone primaire axiale, soit de la zone sous-pyrénéenne.

Dans un second paragraphe, nous ferons l'étude des stations thermales de la zone primaire axiale en indiquant les résultats obtenus pour chacune des sources faisant partie des stations respectives.

L'étude des stations de la zone des nappes et de la zone sous-pyrénéenne fera l'objet des troisième et quatrième paragraphes.

II. — La zone primaire axiale et ses eaux.

Nous diviserons les eaux en relation avec la zone primaire axiale en quatre groupes : catalan, oriental, central et occidental.

A) GROUPE CATALAN. — Les sources de ce groupe dépendent du massif du Canigou, gneissique, injecté de granite et de granulite. Là sont les eaux les plus chaudes de la chaîne et quelques griffons dégénérés.

Amélie-les-Bains. Les sources d'Amélie-les-Bains, au nombre d'une trentaine, sont connues depuis l'antiquité. Elles débitent journellement 2.200 m³ d'eau sulfurée sodique avec une température allant jusqu'à 63°5. Leur minéralisation totale est de 0 g. 30 environ par litre.

Résultats personnels (exprimés en mg. d'As par litre) :

Amélie Bains	0
Arago Bains	0,022
Chomel Buvette	0,18
Pascalone Buvette	0,035

Le Vernet. Les douze sources, toutes sulfurées sodiques, se divisent en deux catégories : les sources des Commandants et les sources Mercader. Elles débitent 300 m³ d'eau par jour dont la température va jusqu'à 61°8. La minéralisation totale est de 0 g. 23 par litre environ.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Barréra	0
Vaporarium	0,01
Elisa	0,03
Parc	0,03

La Preste. Les quatre sources débitent 1800 m³ par jour. Une seule est importante et supporte le transport. C'est la source Apollon, dont la température est de 44°6.

Cette source contient généralement du soufre fixe avec une minéralisation totale de 0 g. 1744 par litre. Son alcalinité est plus importante que la sulfuration. Ses eaux sont légèrement dégénérées.

Résultats personnels :

Apollon	0 mg. p. 1000 d'As.
---------------	---------------------

B) GROUPE ORIENTAL. — Ce groupe correspond au plus grand développement superficiel des formations cristallines. Les eaux présentent une thermalité assez considérable.

Molitg. Douze sources, dont dix utilisées, fournissent un débit quotidien de 300 m³ et d'une température comprise entre 20° et 38°. Les eaux sont sulfurées, sodiques cilicieuses et radio-actives, elles ont la propriété de conserver remarquablement l'élément sulfureux. L'abondance de sulfobactéries les rend très onctueuses.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Buvette	Traces
Lupia	»
Barrère	0,043
Mamet	0

Ax-les-Thermes. Quatre-vingt griffons déversent plus de 2.000 m³ par jour d'eaux sulfureuses. Elles émergent dans le voisinage de pointements de granulite à grands cristaux de feldspath et de tourmaline avec mica palmé. La température des eaux varie de 18° à 78°. Leur composition chimique très variée permet de les classer en trois catégories :

a) Eaux sulfureuses fortes, peu alcalinisées, radio-actives et à thermalité très élevée. Elles ont une action excitante et tonique.

b) Eaux sulfureuses fortes également mais à décomposition plus rapide, et contenant de fortes proportions de carbonates et de silicates alcalins ayant des actions sédatives légères.

c) Eaux peu ou pas sulfureuses, très alcalines et à faible thermalité. Leur action est surtout sédative.

Résultats personnels (en mg. par litre) :

Grande sulfureuse	0,02
Sulfuro-ferrugineuse	0
St-Roch	traces
Eau Bleue	0,03
Basse	0
Viguerie	0,174

Alcaline	0
Puits d'Orlu	0,03
Longchamps	0
Abeilles	0,02
Joly	0,174
Pyramide	0,174
Pilhes	0,07
Canons	0
Hardy	traces
Mystère	0,174
Petite sulfureuse	0,174
Patissier	0,174
Rossignol	0,174

C) GROUPE CENTRAL. — Les eaux de ce groupe correspondent à la région où les affleurements cristallins sont les moins importants. Ces eaux sont les plus sulfureuses des Pyrénées ; elles sont aussi les plus riches en émanations de radium.

Bagnères-de-Luchon. Cette station possède une soixantaine de sources sulfureuses dont quarante-sept sont captées. Elles émergent dans le granite ou au contact de celui-ci avec les schistes quartzeux ; leur température va de 22° à 66 et leur débit est de 370 m³ par jour. L'eau limpide au griffon, onctueuse au toucher, acquiert bientôt au contact de l'air une teinte jaune verdâtre plus ou moins prononcée suivant l'importance de la formation de polysulfure. Quelques-unes de ces sources (Pré N° 2, Ferras et Blanche) deviennent laiteuses par précipitation de soufre ; c'est là un phénomène spécial à Luchon appelé « blanchissement ». Leur minéralisation totale varie entre 0 g. 23 et 0 g. 39 par litre.

Les eaux de Luchon peuvent être divisées en deux groupes : les unes profondes, à thermalité et sulfuration élevée et à radioactivité sensiblement nulle ; les autres superficielles, froides ou tièdes, non sulfurées mais très radioactives, et qu'on rencontre seulement dans le terrain éruptif.

Suivant leur composition chimique, elles ont des propriétés thérapeutiques spécifiques ; ainsi, les polysulfurées sont fixes, excitantes et actives sur la nutrition ; les sulfitées et hyposulfitées sont radioactives, fortement sédatives, et actives sur le système nerveux ; les sulfhydriques sont instables et actives sur les voies respiratoires ; enfin les blanchissantes, véritables émulsions de soufre colloïdal, sont actives sur les affections cutanées.

Résultats personnels (en mg. par litre) :

Pré n° 3	0,02
Boyeu	0,02
Grotte	0,02
Richard	0,02
Bordeu	0,02
Pré n° 2	0,01
Blanche-Ferras	0
Romains	0,02
Reine	traces

D) GROUPE OCCIDENTAL. — La zone occidentale, siège des accidents triasiques, donne des eaux chlorosulfurées, sodiques qui doivent leur caractère à une minéralisation en rapport avec la superposition des couches du sol.

Cauterets. La richesse sulfurée des eaux de Cauterets est exceptionnelle. Ce sont des eaux sulfurées sodiques et isothermales qui émergent de douze sources distinctes, fournissant 2.000 m³ d'eau par jour.

Fait essentiel, le soufre de ces eaux n'est pas oxydé ; il est par là doué d'un pouvoir thérapeutique particulièrement intéressant. On trouve encore dans les eaux de Cauterets de la barégine ou glairine, et des gaz rares. La minéralisation totale varie entre 0 g. 2267 et 0 g. 2541 par litre. Selon leur point d'émergence, les sources se divisent en deux catégories :

a). Sources à émergence schisteuse : ce sont les sources du Nord ou César.

b) Sources à émergence granitique : ce sont les sources du Sud ou de la Raillère.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Le Pré	0,03
Le Bois	0,03
Saint-Sauveur	0,035
Œufs	0
La Raillère	0,04
César	0

Barèges. Quinze courses fournissent 170 m³ d'eau sulfurée, remarquable par sa fixité en monosulfure de sodium ; elle renferme des éléments microbiens à grande puissance réductrice et bactériolytique signalés pour la première fois à Barèges et désignés sous le nom de « barégine ». Leur température varie entre 21° et 45°.

L'indication essentielle des eaux de Barèges répond à la formule : « Les eaux des os et des articulations ». En outre, elles sont employées dans le cas de certaines dermatoses, d'affections syphilitiques anciennes et dans la paralysie infantile.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Entrée	0,04
Gency	0,035
Chapelle	0,172
Dassieu	0,18
Tambour	0,024
Saint-Roch	0
Polard	0,16
Nouvelle	0,172

Argelès-Gazost. Les eaux sont fournies par deux sources froides : La Grande Source (12°5) et la Source Noire (14°). La minéralisation totale est de 0 g. 53 par litre avec des sulfures de sodium et de calcium, du chlorure de sodium, des bromures et des iodures.

L'indication principale des eaux d'Argelès-Gazost est dans les affections des muqueuses respiratoires.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Source Noire	0
Grande Source	0

Eaux-Bonnes. Les griffons au nombre de dix, donnent un débit journalier de 70 m³ par jour d'une eau sulfurée mixte sodique et calcique, qui contient une dose notable de chlorure de sodium ; elle est surtout une eau polymétallique. La thermalité arrive jusqu'à 33°. La minéralisation totale des eaux est de 0 g. 80 par litre.

Ces eaux sont particulièrement indiquées dans les affections de la muqueuse des voies respiratoires supérieures (oto-rhino-laryngologie) ainsi que des voies respiratoires inférieures.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Vieille	0
Froide	0
Ortheig	0

Eaux-Chaudes. Sept sources, les unes chaudes, les autres froides, débitent 150 m³ par jour d'une eau sulfurée sodique contenant en outre du silicate et du chlorure de sodium avec une certaine quantité de barégine. La minéralisation totale est de 0 g. 3236, la thermalité varie entre 10° et 36°.

Les indications thérapeutiques de ces eaux sont les affections gynécologiques, les rhumatismes ainsi que les affections des voies respiratoires.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Clot	0
Baudot	0
Minvielle	0

III. — La zone des nappes et ses eaux minérales.

La structure du sol triasique de cette zone avec ses trois étages, donne le caractère des eaux correspondantes ; ces eaux naissent souvent dans des terrains plus récents que le trias, mais conservent des relations avec lui elles sont riches en sulfate terreux et renferment aussi des chlorures en grande quantité.

Suivant la prédominance de l'un ou l'autre de ces deux constituants nous étudierons les eaux sulfatées calciques et les eaux chlorurées sodiques.

1° LES EAUX SULFATÉES CALCIQUES.

Bagnères-de-Bigorre. La station compte 39 sources, d'un débit journalier de 2.500 m₃ et se répartissant en trois groupes.

a) Le groupe des eaux sulfatées calciques thermales, comprenant la grande majorité des sources avec une échelle de température allant de 25° à 51°.

b) Les eaux ferrugineuses froides.

c) Une eau sulfureuse : froide Labassère.

Leur minéralisation totale est de 2 g. 6. Les névropathes, les « neuro-arthritiques », sont justiciables de la cure de Bagnères-de-Bigorre.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Labassère	0
Salies	0
Cazeaux	0
Salut	0
Lapeyrie	0
Bains	0
Ferrugineuse	0,1
La Rampe	0
Mauhourat	0

Capvern. Deux sources débitent 3.000 m³ par jour d'une eau sulfatée calcique. L'action combinée de ces deux sources, l'une excitante, l'autre sédative, constitue la « cure de Capvern ». La spécialité propre à Capvern est la cure de diurèse.

Résultats personnels exprimés en mg. d'As par litre :

Bouride	0
Hount-Caoute	0

Aulus. Cinq sources débitent 500 m³ par jour d'une eau sulfatée calcique dont la température va de 13° à 19° et dont la minéralisation totale est de 2 g. par litre.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Darmagnac	0,02
Bacque	0
Nouvelle	traces
Trois-Césars	traces

Barbazan. Possède trois sources dont une seulement (source Principale) est actuellement utilisée. A son émergence l'eau de la source principale présente une température de 21° et son débit est de 80 m³ par jour. Elle entre dans le groupe des sulfatées calciques mais il est à noter qu'elle est aussi sulfatée magnésienne, carbonatée, siliceuse et radio-active.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Saule	0
Sureau	0
Principale	0

Saint-Christau. Les sources au nombre de cinq, d'un débit de 1.850 m³ d'eau par jour, ont été trouvées fortement cuivreuses. L'eau est peu minéralisée, contient des carbonates et des sulfates avec très peu de chlorures, et est classée par certains auteurs parmi les eaux dites oligométalliques.

La minéralisation totale varie entre 0 g. 22 et 0 g. 47 par litre, avec une thermalité de 14° à 26°.

La présence du cuivre dans les eaux de Saint-Christau fait de cette station « la station de la leucoplasie ».

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Arceaux 0

2^o LES EAUX CHLORURÉES SODIQUES.

Salies-de-Béarn. Trois sources émergent d'un terrain crétacé mais se minéralisent aux dépens du trias qui présente au voisinage des dépôts salifères importants. Elles débitent presque 400 m³ par jour d'une eau froide avec une richesse minérale exceptionnelle, type des eaux chlorurées sodiques fortes, bromo-iodurées et magnésiennes. Elles contiennent 258 g. de sels par litre. La présence d'une flore microscopique vivante (algues et bactéries chromogènes spéciales) leur donne une coloration particulière.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Le Griffon 0

Baya 0

Biscous-Biarritz. L'eau saline de Biarritz provient d'un puits sis à Biscous, qui donne 600 m³ d'eau par jour. Cette eau, d'une température de 14°, donne un résidu sec de 307 g. 7 par litre, composé principalement de chlorures de sodium. L'eau de Biscous-Biarritz est rangée parmi les eaux froides chlorurées sodiques fortes bromo-iodurées. Son action sédative est particulièrement marquée dans les affections gynécologiques et lymphatiques.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Biscous-Biarritz 0

Salies-du-Salat. Les eaux de Salies-du-Salat, les plus chargées en France en chlorure de sodium, sont fournies par deux sources : l'une, sulfurée calcique, utilisée en bains et boissons, l'autre chlorurée-sodique. Le résidu total contient plus de 310 mg. de sels et principalement de chlorure de sodium.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Salies-du-Salat	0
Eau salée naturelle	0

IV. — La zone sous-pyrénéenne et ses sources.

L'action minéralisante du trias influe sur la constitution de ces eaux, mais le substratum primaire peu profond, lui donne un caractère thermal élevé, voisin de celui des eaux de la zone primaire axiale.

Les eaux de la zone sous-pyrénéenne sont chloro-sulfatées calciques ; certaines sont sulfureuses accidentelles et quelques-unes bicarbonatées.

Le Boulou. L'eau jaillit de trois sources en relation avec des terrains volcaniques ; elle appartient de ce fait au groupe des bicarbonatées sodiques fortes. Le débit journalier est de 10 m³ avec une thermalité de 15° à 19°.

Résultats personnels (en mg. d'As par litre) :

Le Boulou	0
Saint-Martin	0
Clémentine	0

En résumé, on voit qu'aucune des eaux analysées ne peut être considérée comme une eau véritablement arsenicale telle que certaines eaux du Massif Central, celles de la Bourboule par exemple.

Pour les eaux pyrénéennes renfermant de l'arsenic, on peut donc conclure que l'action thérapeutique de cet élément s'exerce en rapport étroit avec celle de l'ensemble du complexe de minéralisation.

CHAPITRE IV

COMPARAISON AUX RÉSULTATS ANTÉRIEURS.

REVUE GÉNÉRALE DES EAUX ARSENIQUES FRANÇAISES ET EUROPÉENNES

Nos recherches bibliographiques concernant la teneur en arsenic des eaux minérales pyrénéennes, ne nous ont permis de retrouver qu'un petit nombre de résultats ; ce sont ceux établis par JACQUOT et WILLM, ceux obtenus par LÉONARDON sous la direction du professeur DELÉPINE, et ceux de Mlle FACHE.

Dans un premier paragraphe, nous envisagerons, groupés selon l'ordre hydrogéologique, les résultats que nous avons obtenus pour les stations dont l'arsenic a été déjà étudié et nous les comparerons à ceux des autres auteurs.

Dans un second paragraphe, nous donnerons un aperçu général des eaux arsenicales françaises, et nous terminerons ce chapitre par un parallèle portant sur les diverses eaux arsenicales européennes.

I — Etude comparative des différents résultats.

Pour faciliter cette étude, nous la ferons sous forme de tableau. Indiquons dès à présent que par « *traces* » nous entendons une proportion d'arsenic inférieure à 0 mg. 01 par litre, et les résultats sont exprimés en mg. d'As par litre.

1^o EAUX MINÉRALES DE LA ZONE PRIMAIRE AXIALE.

a) *Groupe catalan.*

<i>Amélie-les-Bains</i>	<i>Jacquot-Willm</i>		<i>Résultats personnels</i>
Arago Bains	Traces faibles		0,022
Chomel Buvette	<i>Id.</i>		0,18
Pascalone Buvette	<i>Id.</i>		0,035
<i>La Preste</i>	<i>Jacquot-Willm.</i>	<i>Mlle Fache</i>	<i>Résultats person.</i>
Source Apollon ...	Faibles traces	0,05	0

b) GROUPE ORIENTAL.

<i>Molitg</i>	<i>Jacquot-Willm</i>		<i>Résultats personnels</i>
Source Lupia	Indices		Traces
« Barrère	<i>Id.</i>		0,04
« Mamet	<i>Id.</i>		0
<i>Ax-les-Thermes</i>	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Mlle Fache</i>	<i>Résultats person.</i>
Grande Sulfureuse	traces faibles de de sulfarsénite	non étudiée	0,02
St-Roch	<i>Id.</i>	0,025	traces
Eau bleue	<i>Id.</i>	0	0,03
Viguerie	<i>Id.</i>	non étudiée	0,17
Sulfo-ferrugineuse	non étudiée	0,1	0
Pyramide	<i>Id.</i>	0,05	0,17
Patissier	<i>Id.</i>	0	0,17
Alcaline	traces faibles de sulfarsénite	non étudiée	0
Longchamps	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	0
Abeilles	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	0,02
Joly	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	0,17
Pilhes	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	0,07
Mystère	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	0,17
Petite Sulfureuse.	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	0,17
Rossignol	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	0,17

c) GROUPE CENTRAL.

<i>Bagnères-de-Luchon</i>	<i>Mlle Fache</i>	<i>Résultats personnels</i>
Source Romaine	0	0,02

d) GROUPE OCCIDENTAL.

<i>Cauterets</i>	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Mlle Fache</i>	<i>Résultats person.</i>
I.a Raillère	Traces de sulfar- sénite de sodium	0,025	0,04
César	<i>Id.</i>	0,025	0

<i>Barèges</i>	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Résultats personnels</i>
Entrée	0,05	0,04
Tambour	0,05	0,02
Nouvelle	0,03	0,17

<i>Eaux-Bonnes</i>	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Résultats personnels</i>
Source Vieille	traces	0
« Froide	<i>Id.</i>	0
« Ortheig	<i>Id.</i>	0

<i>Eaux-Chaudes</i>	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Résultats personnels</i>
Clot	traces	0
Baudot	<i>Id.</i>	0
Menvielle	<i>Id.</i>	0

2° EAUX MINÉRALES DE LA ZONE DES NAPPES.

a) *Eaux sulfatées calciques.*

Bagnères-de-Bigorre.

	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Léonardon</i>	<i>Mlle Fache</i>	<i>Résult. person.</i>
Salies	traces	non étudiée	0,15	0
Salut	non étudiée	0,1	0,075	0
Bains	traces	non étudiée	non étudiée	0
La Rampe	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	0
Mauhourat	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	0

<i>Capvern</i>	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Mlle Fache</i>	<i>Résultats person.</i>
Hount-Caoute ...	traces	0,075	0
Bourridé	<i>Id.</i>	0,025	0

<i>Aulus</i>	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Résultats personnels</i>
Darmagnac	0,3	0,02
Bacque	traces	0
Nouvelle	<i>Id.</i>	traces
Trois Césars	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>

<i>Barbazan</i>	<i>Mlle Fache</i>	<i>Résultats personnels</i>
Saule	Non étudiée	0
Sureau	<i>Id.</i>	0
Principale	0,075	0

<i>St-Christau</i>	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Léonardon</i>	<i>Résultats person.</i>
Arceaux	Indices	0,1	0

3° *Eaux de la zone sous-pyrénéenne.*

<i>Le Boulou</i>	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Mlle Fache</i>	<i>Résultats person.</i>
Boulou	traces	0,225	0
Clémentine	<i>Id.</i>	non étudiée	0

De l'examen de ces différents tableaux, il ressort que nos résultats sont généralement en accord avec ceux antérieurement publiés.

Dans de nombreux cas, nous apportons une précision supplémentaire aux indications de JACQUOT et WILLM ou de Mlle FACHE ; en effet, nous avons pu chiffrer la teneur en arsenic de plusieurs eaux, pour lesquelles ces auteurs avaient seulement noté qu'elles renfermaient des traces de cet élément.

Toutefois, pour l'eau des sources Eau bleue et Patissier d'Ax-les-Thermes, et pour l'eau de la source Romains de Bagnères-de-Luchon, nous obtenons un certain taux d'arsenic, alors que Mlle FACHE n'a pas trouvé trace de ce métalloïde ; ces divergences nous paraissent pouvoir s'expliquer, soit par les époques différentes auxquelles ont été effectuées les analyses, soit par une précipitation d'arsenic survenue avant les analyses pratiquées par Mlle FACHE.

A cette même précipitation, doit être attribué le fait que pour quelques eaux, nous trouvons au contraire une teneur nulle en arsenic, contrairement aux auteurs qui nous ont précédé.

Rappelons que nos analyses ont été pratiquées sur des eaux stabilisées, et sans tenir compte des dépôts éventuels, le but de notre étude étant moins une recherche d'intérêt purement hydrologique qu'une recherche d'intérêt médical et thérapeutique.

Dans ces conditions, il était à prévoir que pour quelques eaux, et en particulier pour les eaux susceptibles d'engendrer des dépôts ferrugineux, l'arsenic pourrait être en partie éliminé à la faveur de ces dépôts.

Le tableau ci-après nous montrera la teneur comparative en arsenic des eaux des stations pyrénéennes que nous avons analysées.

Nos résultats comparés

Amélie.

Chomel	0,18
Pascalone.....	0,035
Arago	0,22

Barèges.

Dassieu	0,18
Chapelle	0,17
Nouvelle	0,17
Polard	0,16
Entrée	0,04 0,08
Gency	0,035
Tambour	0,024 0,08

Aix-les-Thermes.

Mystère	0,17
Petite sulfureuse...	0,17
Patissier	0,17
Rosignol	0,17
Joly	0,17
Pyramide	0,17
Viguerie	0,17
Pillès	0,07
Puits d'Orlu.....	0,03
Eau-Bleue	0,03
Grande Sulfureuse	0,02
Abeilles	0,02

Bagnières-de-Bigorre.

Ferrugineuse	0,1
--------------------	-----

ix résultats antérieurs.

===== Résultats personnels
===== Résultats antérieurs

Molitg.

Barrère 0,043

Cauterets

La Raillère 0,04

St-Sauveur 0,035

Le Bois

Pré

Barbazan.

Principale 0,03

Sureau 0,03

Vernet-les-Bains.

Elise 0,03

Parc 0,03

Vaporarium 0,01

Luchon.

Bayeu 0,02

Grotte 0,02

Ricbard 0,02

Bordeu 0,02

Romains 0,02

Pré N° 3 0,02

Pré N. 2

Aulus.

Darmagnac 0,02

II. — Aperçu général des eaux arsenicales françaises.

En France, deux stations ont une teneur en arsenic franchement supérieure à un milligramme par litre : ce sont La Bourboule et Vic-sur-Cère.

a) *La Bourboule*, station d'Auvergne, située aux pieds du Mont-Dore, possède deux sources arsenicales chaudes : Choussy-Perrière et Croizat ; et deux sources arsenicales froides : Fenestre et Clémence.

La source Choussy donne une eau arsenicale chaude (57°), chlorurée et bicarbonatée sodique moyenne.

Cette source, la plus riche en arsenic, contient 6 mg. 8 d'arsenic par litre.

La source chaude de Croizat (39°) diffère de la précédente par sa teneur en chlorure de sodium deux fois plus élevée. C'est une eau chlorurée sodique forte qui contient 6 mg. d'arsenic par litre.

b) *Vic-sur-Cère*, station située dans le massif du Cantal, ne possède qu'une source froide d'un débit de 3.000 litres par jour ; l'eau est bicarbonatée mixte, arsenicale et ferrugineuse. Sa teneur en arsenic est de 2 mg. d'As par litre.

En dehors des stations précédentes, franchement arsenicales, il existe un certain nombre de stations françaises arsenicales qui renferment une quantité d'arsenic inférieure à un milligramme par litre.

Pour celles dont la teneur en arsenic dépasse 0 mg. 1 par litre, nous donnerons les résultats obtenus par JACQUOT et WILLM, opposés aux chiffres plus récemment obtenus par LÉONARDON, exprimés en mg. d'As par litre.

	<i>Jacquot-Willm</i>	<i>Léonardon</i>
St-Nectaire (St-Césaire) ..	0,88	0,9
Cusset (Ste-Marie)	0,7	non étudiée
Azerat (Hte-Loire)	0,7	<i>Id.</i>
Royat- (StVictor)	0,60	0,3
Chatel-Guyon (Deval) ...	0,59	non étudiée
Mont-Dore (César)	0,4	0,36
Vichy (Mesdames)	non étudiée	0,42
Vichy (Hôpital)	0,3	0,33
Bussang (Salmade)	0,28	0,33
Brides-les-Bains	0,26	0,15
Vals (Favorite)	non étudiée	0,2
Vals (Dominique)	0,6	non étudiée
Uriage	0,17	0,2
St-Honoré	0,17	non étudiée

Dans ce tableau, nous n'avons pas indiqué les chiffres concernant les stations pyrénéennes ; rappelons (voir § 1 de ce chapitre) que les sources pyrénéennes, les plus riches en arsenic, sont certaines sources d'Ax-les-Thermes, la source Chomel d'Amélie-les-Bains, et la source Nouvelle de Barèges. Ces diverses sources sont de beaucoup distancées par la plupart des eaux précédentes puisque leur teneur en arsenic ne s'élève jamais à plus de 0 mg 2 par litre.

III. — Les eaux arsenicales européennes.

Dans le présent paragraphe nous envisageons rapidement les principales stations arsenicales européennes en dehors des précédentes. Nous ne mentionnerons que les sources dont la teneur en arsenic excède un milligramme par litre.

Les stations arsenicales sont particulièrement nombreuses en Allemagne, en Bohême, en Bosnie, en Italie et en Suisse.

EN ALLEMAGNE.

Le *Deutscher Bäder Kalender* cite les stations suivantes :

Bad-Dürkheim, avec la source Maxquelle.

Kudowa (source Eugenquelle).

Rippoldsau (source Léopold, Joseph et Wenzelquelle).

Liebenstein (sources Herzog, Georgquelle).

Baden-Baden (source Friedrichsquelle).

Liebenzell, *Lansigk*, *Linda Pausa*.

Les stations les plus importantes sont *Bad-Dürkheim*, *Kudowa* et *Liebenstein*.

A *Dürkheim*, la source Maxquelle est remarquable par sa richesse en arsenic.

Son eau en contient (par litre) 14 mg.

A *Kudowa*, la source Eugenquelle en contient 2 mg.

A *Liebenstein* on trouve 0 mg. 4

EN BOHÈME.

Liebwerda possède des sources gazeuses froides qui contiennent 1 mg. 2 d'arsenic par litre.

EN BOSNIE.

A *Strebrenica*, la source Guberquelle contient 3 mg. 4 d'arsenic par litre.

EN ITALIE.

Les trois stations du Trentin : *Roncegno*, *Levico* et *Ossola*, sont particulièrement importantes du point de vue de leur teneur en arsenic.

Roncegno tient la tête de toutes les stations d'Europe par sa richesse en cet élément qui atteint 37 mg. d'As par litre.

A *Levico*, on trouve 3 mg. 6 d'As par litre dans l'eau forte.

Vanzone d'Ossola 4 mg. 8 d'As par litre.

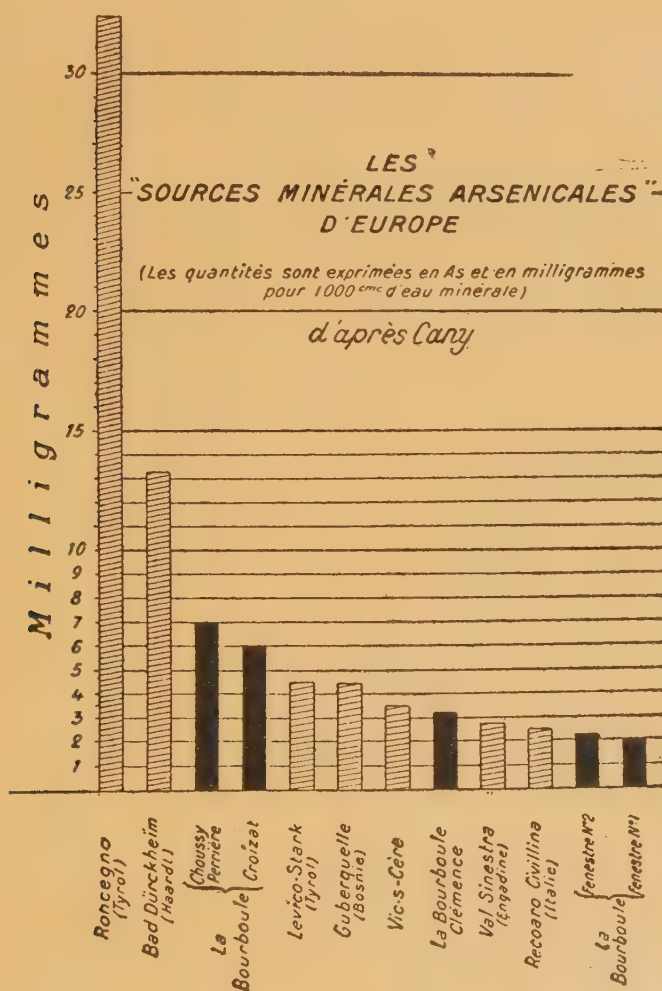
Rocoaro 2 mg. 3 «

Ceresole Reale 1 mg. 4 «

EN SUISSE.

Val Sinestra, située dans l'Engadine inférieure, possède la source Ulrichsquelle dont l'eau froide contient 2 mg. 7 p. 1000 d'arsenic.

Dans le graphique ci-dessous, nous avons groupé selon leur teneur en arsenic les eaux arsenicales européennes les plus riches.



RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

1° Dans l'introduction, nous avons montré quelle était l'importance crénothérapique de l'arsenic, et par lui, quel était l'intérêt du dosage de cet élément dans les eaux minérales.

2° Le premier chapitre est consacré à l'historique de la recherche de l'arsenic dans les eaux minérales et plus spécialement dans celles des stations pyrénéennes.

3° Dans le second chapitre, nous avons indiqué les diverses techniques de dosage et nous avons fait l'exposé de la méthode de CRIBIER, telle que nous l'avons appliquée pour nos recherches.

4° Dans le troisième chapitre, nous avons rapporté les résultats des dosages que nous avons effectués sur les eaux pyrénéennes.

Nous avons successivement considéré :

- a) les eaux en relation avec la zone primaire axiale ;
- b) les eaux en relation avec la zone des nappes ;
- c) les eaux de la zone sous-pyrénéenne.

5° Nous avons ensuite procédé à la comparaison de nos résultats et de résultats antérieurement obtenus. Nous avons montré

que les différences observées devraient être attribuées soit à l'inégale valeur des méthodes employées, soit surtout au fait que nos analyses ont été uniquement effectuées sur des eaux stabilisées.

6° Enfin, dans un parallèle général, nous avons rappelé quelles sont les principales stations arsenicales françaises et européennes.

BIBLIOGRAPHIE

- [2] BOYLE (R.). — *Memoirs for a natural history of mineral Waters.*
- [1 bis] CHABROL (E.). — Les eaux arsenicales dans la cure thermique du lymphatisme. *Rapports présentés au Congrès international du lymphatisme* (La Bourboule, 9-11 juin 1934).
- [8] CHEVALLIER (A.). — *Bull. Acad. de Médecine*, 1855, t. 20.
- [17] CRIBIER (J.). — Sur la recherche de l'arsenic déterminé dans les médicaments chimiques. *Thèse de doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie)*, Paris, 1921.
- [12] CRISTOL (P.) et FOURCADE (J.). — Sur l'arsenic de quelques eaux de sources du département de l'Hérault. *Soc. Chim. de France, section de Montpellier*, déc. 1937.
- [10] DELÉPINE et LÉONARDON (M.). — Arsenic dans les eaux minérales. *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, 1925, t. 3, n° 1.
- [13] FACHE (Mlle J.). — L'arsenic dans les eaux minérales pyrénéennes. *Journal des Sciences médicales de Lille*, 1937, n° 45, pp. 475-477.
- [7] FIGUIER (L.). — *J. Pharm. et Chimie*, 1846, t. 10.

- [1] GIRAUD (G.). — Traitement hydrominéral du lymphatisme. *Rapports présentés au Congrès international du lymphatisme* (La Bourboule, 9-11 juin 1934).
- [4] HENRY (O.). — *J. Pharm. et Chimie*, 1839, t. 25.
- [5] HENRY (O.) et CHEVALLIER (A.). — *J. Chimie méd.*, 1845 t. I.
- [9] JACQUOT et WILLM. — Les eaux minérales de France, 1894.
- [18] JADIN et ASTRUC (A.). — Précis d'hydrologie, de géologie et de minéralogie, 2^e éd. (Maloine, édit., Paris, 1930).
- [15] LEFORT (J.). — Traité de chimie hydrologique, 1873.
- [11] LÉONARDON (M.). — Dosage de l'arsenic dans les eaux minérales françaises. *Thèse de doctorat de l'Université (Pharmacie)*, Paris, février 1924.
- [16] MAYENÇON et BERGERET. — *C. R. Acad. Sc.*, 1874, t. 9.
- [14] RIGOUT. — *J. Pharm. et Chimie*, 1854, t. 26.
- [3] TRIPIER. — *C. R. Ac. Sc.*, 1859, t. 8, p. 255.
- [6] WALCHNER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1846, t. 23, p. 612.

En ma qualité de Censeur de
tour, j'ai lu la Thèse ayant pour
titre :

*Contribution à l'étude de l'Arsenic
des eaux minérales pyrénéennes.*

par M. Pierre PÉRUS.

Je pense que la Faculté peut en
permettre l'impression.

Montpellier, le 6 mai 1938.

Le Professeur,

CRISTOL.

Vu :

Montpellier, le 7 mai 1938.

Le Doyen,
EUIZIÈRES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Montpellier, le 7 mai 1938.

Le Recteur :

PARISELLE

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	II
--------------------	----

CHAPITRE PREMIER

Histoire de la découverte de l'arsenic dans les eaux minérales ...	15
--	----

CHAPITRE II

Méthode de dosage utilisée dans notre étude	19
I. Les diverses méthodes de dosage de l'arsenic dans les eaux minérales	19
II. La méthode de Cribier	22

CHAPITRE III

L'arsenic des eaux minérales pyrénéennes	33
I. Classification des sources pyrénéennes	33
II. La zone primaire axiale et ses eaux	34
III. La zone des nappes et ses eaux minérales	41
IV. La zone sous-pyrénéenne et ses sources	44

CHAPITRE IV

Comparaison aux résultats antérieurs	45
I. Etude comparative des différents résultats	45
II. Aperçu général des eaux arsenicales françaises	52
III. Les eaux arsenicales européennes	53
 Résumé et Conclusions	 57
 Bibliographie	 59

SERMENT

En présence des Maîtres de cette Ecole, de mes chers condisciples et devant l'effigie d'Hippocrate, je promets et je jure, au nom de l'Etre suprême, d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'exercice de la Médecine. Je donnerai mes soins gratuits à l'indigent, et n'exigerai jamais un salaire au-dessus de mon travail. Admis dans l'intérieur des maisons, mes yeux ne verront pas ce qui s'y passe ; ma langue taira les secrets qui me seront confiés et mon état ne servira pas à corrompre les mœurs ni à favoriser le crime. Respectueux et reconnaissant envers mes Maîtres, je rendrai à leurs enfants l'instruction que j'ai reçue de leurs pères.

Que les hommes m'accordent leur estime si je reste fidèle à mes promesses ! Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque !
